

JP2000271488

Publication Title:

PHOTOCATALYTIC WHISKER AND PHOTOCATALYTIC COMPOSITION

Abstract:

Abstract of JP2000271488

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently absorb harmful materials such as NO_x and to decompose them with the photocatalytic action while suppressing the degradation of an organic material by supporting photocatalytic titanium oxide on a carrier composed of porous whiskers having a specified range of BET surface area by the nitrogen adsorption method. **SOLUTION:** The photocatalytic whiskers used as an environmental purification material to perform the removal of the malodor or the harmful material in the air or waste water treatment are prepared by supporting the photocatalytic titanium oxide on the carrier composed of the porous whiskers having a BET specific surface area $S \text{ ml (m}^2/\text{g)}$ of 10-300 by the nitrogen adsorption method. The photocatalytic whiskers are prepared to satisfy relations, $1 < dw_1 < 1,000 \text{ (\mu m)}$, $0.01 < dw_2 < 50 \text{ (\mu m)}$ and $5 < dw_1/dw_2 < 100$, where dw_1 represents the average major diameter (μm) of the photocatalytic whiskers, dw_2 represents the average minor diameter (μm) of the photocatalytic whiskers and dw_1/dw_2 represents the aspect ratio. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-271488

(P2000-271488A)

(43)公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51)Int.Cl.⁷

B 0 1 J 35/02
32/00
35/10
B 0 5 D 7/24
C 0 1 B 25/32

識別記号

3 0 1
3 0 3

F I

B 0 1 J 35/02
32/00
35/10
B 0 5 D 7/24
C 0 1 B 25/32

データコード*(参考)

J 4 D 0 7 6
4 G 0 6 9
3 0 1 J 4 G 0 7 3
3 0 3 C 4 G 0 7 6
B 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-81175

(71)出願人 390008442

丸尾カルシウム株式会社

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地

(22)出願日

平成11年3月25日 (1999.3.25)

(72)発明者 笠原 英充

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地 丸尾カルシウム株式会社内

(74)代理人 100076820

弁理士 伊丹 健次

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒性ウィスカー及び光触媒性組成物

(57)【要約】

【課題】 塗料、ゴム、プラスチック、紙、繊維等に含有させて使用することにより、悪臭や空気中の有害物質除去、あるいは廃水処理や浄水処理などを行うための環境浄化材料として有用な光触媒性ウィスカーを提供する。

【解決手段】 窒素吸着法による BET比表面積値 S_m $1 (\text{m}^2/\text{g})$ が $10 \sim 300$ の範囲である多孔質性の担体からなる担体に光触媒酸化チタンを担持せしめたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素吸着法によるBET比表面積値 S_m $1 (\text{m}^2/\text{g})$ が10~300の範囲である多孔質ウィスカーカーからなる担体に光触媒酸化チタンを担持せしめたことを特徴とする光触媒性ウィスカーカー。

【請求項2】 光触媒性ウィスカーカーが下記の式(a)、(b)及び(c)を満足する請求項1記載の光触媒性ウィスカーカー。

$$(a) 1 \leq d_w 1 \leq 1000 (\mu\text{m})$$

$$(b) 0.01 \leq d_w 2 \leq 50 \mu\text{m} (\mu\text{m})$$

$$(c) 5 \leq d_w 1 / d_w 2 \leq 100$$

但し、

$d_w 1$: 走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真により測定した光触媒性ウィスカーカーの平均長径 (μm)

$d_w 2$: 走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真により測定した光触媒性ウィスカーカーの平均短径 (μm)

$$d_w 1 / d_w 2 : \text{アスペクト比}$$

【請求項3】 光触媒性ウィスカーカーが下記の式(d)を満足する請求項1又は2記載の光触媒性ウィスカーカー。

$$(d) 10 \leq S_w 1 \leq 500 (\text{m}^2/\text{g})$$

但し、

$S_w 1$: 窒素吸着法による光触媒性ウィスカーカーのBET比表面積値 (m^2/g)

【請求項4】 多孔質ウィスカーカーが下記の式(e)を満足する請求項1~3のいずれか1項に記載の光触媒性ウィスカーカー。

$$(e) 5 \leq S_m 1 / S_1 \leq 200$$

但し、

$S_m 1$: 窒素吸着法による多孔質ウィスカーカーのBET比表面積値 (m^2/g)

S_1 : 光触媒性ウィスカーカーの円柱状換算における理論比表面積値 (m^2/g)

但し、理論比表面積値は、下記の計算式から算出される。

$$(1/w) / \pi r^2 h \times 2\pi rh = 2/\pi r (\text{m}^2/\text{g})$$

w : 粒子の真比重 (JIS K5101に準する)

r : 走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真で測定した平均短径 / 2 (μm)

【請求項5】 多孔質ウィスカーカーがカルシウム化合物を主成分とする請求項1~4のいずれか1項に記載の光触媒性ウィスカーカー。

【請求項6】 カルシウム化合物が、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム及びケイ酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5記載の光触媒性ウィスカーカー。

【請求項7】 カルシウム化合物のCa/Pの比が3.3以下であるリン酸カルシウム系化合物である請求項5又は6記載の光触媒性ウィスカーカー。

【請求項8】 リン酸カルシウム系化合物が化学式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ で表されるヒドロキシアバタ

イトが主成分である請求項7記載の光触媒性ウィスカーカー。

【請求項9】 請求項1~8のいずれか1項に記載の光触媒性ウィスカーカーを配合してなる光触媒性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒性ウィスカーカー及び光触媒性組成物に関し、更に詳しくは、特に塗料、ゴム、プラスチック、紙、繊維等に含有させて使用することにより、悪臭や空気中の有害物質除去あるいは廃水処理や浄水処理などをを行うための環境浄化材料として用いられる光触媒性ウィスカーカー及び光触媒性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンから成る光触媒体材料にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると光励起により、伝導帯に電子を価電子帯に正孔を生じるが、この光励起して生成する電子と正孔の高い還元力および酸化力をを利用して、抗菌抗黴性、防汚性、有機物の分解あるいは脱臭、NOx低減能などの用途が各方面から提案されている。しかしながら、該酸化チタンを、例えば、プラスチックス、ゴム、紙、塗料などの有機系材料を含む用途に配合した場合、酸化チタンの強い酸化力が着色や劣化等を引き起こすという問題を有している。このような問題を解決するために、特開平2-280818号公報や特開平3-94814号公報では、劣化防止の方法として、セラミック繊維等の無機系材料を使用しているが、有機系材料は使用できないため素材の選択自由性が制限されてしまう。

【0003】一方、例えば、特開平3-88717号公報で開示されているように、紙、ゴム、プラスチック、塗料等に、高アスペクト比のウィスカーカーを充填することにより、剛性、韌性、表面平滑性、寸歩安定性、耐摩耗性に優れた効果があり、各種マトリックスに使用されている。

【0004】また、特開平5-343124号公報で開示されているように、該ウィスカーカーにリン酸処理を施すことにより、ウィスカーカー形状を保持した多孔質ウィスカーカーが調製され、該多孔質ウィスカーカーを使用して、研磨剤、製紙用顔料もしくは填剤、塗料用顔料、プラスチックス、ゴム又はフィルム用填剤、食品添加剤、化粧品の他、高い吸着性能を利用したカラムクロマトグラフィー用充填剤、高い比表面積を利用した脱臭剤、除湿剤、徐放体等の基剤としても実用化されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、光触媒酸化チタンの欠点である有機系材料の劣化を抑制し、また、NOx等の有害物質を吸収し且つ光触媒作用で分解促進する光触媒性ウィスカーカーを簡便かつ安価に提供するとともに、該ウィスカーカーを配合してなる光触媒性組成物を提

供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意検討した結果、多孔質ウィスカーチタンを担体として用い、該担体に光触媒酸化チタンを担持せしめた光触媒性ウィスカーチタン及び該光触媒性ウィスカーチタンを含有してなる光触媒性組成物が所期の目的を達成し得ることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の第1は、窒素吸着法によるBET比表面積値Sm1 (m²/g) が10~300の範囲である多孔質ウィスカーチタンからなる担体に光触媒酸化チタンを担持せしめたことを特徴とする光触媒性ウィスカーチタンを内容とする。

【0008】好ましい態様として請求項2は、光触媒性ウィスカーチタンが下記の式(a)、(b)及び(c)を満足する請求項1記載の光触媒性ウィスカーチタンである。

$$(a) 1 \leq dw1 \leq 1000 (\mu\text{m})$$

$$(b) 0.01 \leq dw2 \leq 50 \mu\text{m} (\mu\text{m})$$

$$(c) 5 \leq dw1/dw2 \leq 100$$

但し、

dw1：走査型電子顕微鏡(SEM)写真により測定した光触媒性ウィスカーチタンの平均長径(μm)

dw2：走査型電子顕微鏡(SEM)写真により測定した光触媒性ウィスカーチタンの平均短径(μm)

$$dw1/dw2 : アスペクト比$$

【0009】好ましい態様として請求項3は、光触媒性ウィスカーチタンが下記の式(d)を満足する請求項1又は2記載の光触媒性ウィスカーチタンである。

$$(d) 10 \leq Sw1 \leq 500 (\text{m}^2/\text{g})$$

但し、

Sw1：窒素吸着法による光触媒性ウィスカーチタンのBET比表面積値(m²/g)

【0010】好ましい態様として請求項4は、多孔質ウィスカーチタンが下記の式(e)を満足する請求項1~3のいずれか1項に記載の光触媒性ウィスカーチタンである。

$$(e) 5 \leq Sm1/S1 \leq 200$$

但し、

Sm1：窒素吸着法による多孔質ウィスカーチタンのBET比表面積(m²/g)

S1：光触媒性ウィスカーチタンの円柱状換算における理論比表面積値(m²/g)

但し、理論比表面積値は、下記の計算式から算出される。

$$(1/w) / \pi r^2 h \times 2\pi rh = 2/\pi r (\text{m}^2/\text{g})$$

w：粒子の真比重(JIS K5101に準する)

r：走査型電子顕微鏡(SEM)写真で測定した平均短径/2(μm)

【0011】好ましい態様として請求項5は、多孔質ウィスカーチタンがカルシウム化合物を主成分とする請求項1~4のいずれか1項に記載の光触媒性ウィスカーチタンである。

【0012】好ましい態様として請求項6は、カルシウム化合物が、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム及びケイ酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5記載の光触媒性ウィスカーチタンである。

【0013】好ましい態様として請求項7は、カルシウム化合物のCa/Pの比が3.3以下である請求項5又は6記載の光触媒性ウィスカーチタンである。

【0014】好ましい態様として請求項8は、リン酸カルシウム系化合物が化学式Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂で表されるヒドロキシアバタイトが主成分である請求項7記載の光触媒性ウィスカーチタンである。

【0015】本発明の第2は、請求項1~8のいずれか1項に記載の光触媒性ウィスカーチタンを配合してなる光触媒性組成物である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる多孔質ウィスカーチタンとしては、窒素吸着法によるBET比表面積値Sm1 (m²/g) が10~300の範囲であることを除いて特に限定されない。Sm1が10m²/g未満では光触媒酸化チタンを満足に担持できないばかりでなく、担体の中に該酸化チタンが入り込めないため、例えば、紙、塗料、ゴム、プラスチック等の基剤に添加した場合、該基剤の劣化を促進させ、また300m²/gを越えると酸化チタンを均一に担持せしめるためには、多量の酸化チタンが必要なばかりでなく、担体の奥に担持されてしまい、光を取り込めず、満足な活性効果が得られない。このような多孔質ウィスカーチタンは、例えば、前述した特開平5-343124号公報に記載の如く、カルシウムを主成分とする化合物が汎用性があり好適である。具体的には、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、ウォラストナイトを含むケイ酸カルシウム等が挙げられ、これらは1種又は必要に応じ2種以上含有しても特に問題はない。また、光触媒酸化チタンの吸着性、合成樹脂等に添加した際の樹脂との親和性及び保護性において、該カルシウム化合物に対して少なくともCa/Pの比が3.3以下であることが光触媒酸化チタンの良好な担持性の点で好ましい。尚、Ca/Pの比は、カルシウム化合物と処理したリン酸との量比をいう。また、比表面積計(NOVAC 2000、ユアサイオニクス株式会社製)で測定した比表面積値Sm1を、SEM写真により測定したウィスカーチタンを円柱状換算で導いた理論比表面積値S1で割った値(Sw1/S1)が、5~200であることが好ましく、さらに好ましくは10~100、最も好ましくは15~70である。該値が5m²/g未満では光触媒酸化チタンを満足に担持できないばかりでなく、担体の中に該酸化チタンが入り込めないため、例えば、紙、塗料、ゴム、プラスチック等の基剤に添加した場合、該基剤の劣化を

促進させる傾向があり、また200を越えると酸化チタンを均一に担持せしめるためには、多量の酸化チタンが必要なばかりでなく、担体の奥に担持されてしまい、光を取り込めず、満足な活性効果が得られない傾向がある。

【0017】尚、リン酸カルシウム系化合物の結晶形態としては特に限定されないが、非晶質リン酸カルシウム（略号ACP、化学式 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、フッ素アバタイト（略号FAP、化学式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ）、塩素アバタイト（略号CAP、化学式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ）、ヒドロキシアバタイト（略号HAP、化学式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）、リン酸八カルシウム（略号OCP、化学式 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）、リン酸三カルシウム（略号TCP、化学式 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ）、リン酸水素カルシウム（略号DCP、化学式 CaHPO_4 ）、リン酸水素カルシウム二水和物（略号DCPD、化学式 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）等が例示でき、これらは1種又は必要に応じ2種以上でもよく、中でも組成の安定性が高いという観点から、ヒドロキシアバタイト、リン酸八カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸水素カルシウムが好ましく、特にヒドロキシアバタイトが好適に用いられる。

【0018】多孔質ウィスカーに担持させる光触媒酸化チタンは特に限定されないが、微粒子である方が担持しやすいので好ましい。担持させる光触媒酸化チタンの割合については、多孔質ウィスカーの担持能力や所望の分解能力によって異なるため一概には規定できないが、多孔質ウィスカー100重量部に対して、通常1～1000重量部、好ましくは5～100重量部、さらに好ましくは10～70重量部である。1重量部未満では、十分な活性が発現されにくく、1000重量部を越えると、例えば基剤に光触媒性ウィスカーを添加した場合、基剤の保護効果が低下する可能性がある。多孔質ウィスカーに光触媒酸化チタンを担持せしめた本発明の光触媒性ウィスカーのサイズは特に限定されないが、平均長径 d_w 1は、 $1 \leq d_w 1 \leq 1000$ (μm) が一般的に工業分野で使用しやすい。 $1\mu\text{m}$ 未満の場合、凝集しやすく、また、ウィスカーの機能が十分に発現されない場合がある。 $1000\mu\text{m}$ を越えると、例えば、塗料に用いた場合、沈降の原因や、吹き付けの際、目詰まりの原因になりやすく、利用分野が限定される傾向がある。特に好ましくは $5 \leq d_w 1 \leq 100$ (μm)、最も好ましくは $10 \leq d_w 1 \leq 50$ (μm) である。

【0019】また、光触媒性ウィスカーの平均短径 d_w 2は、 $0.01 \leq d_w 2 \leq 50$ (μm) が一般的に工業分野で使用しやすい。 $0.01\mu\text{m}$ 未満の場合、例えば塗料に使用した場合、毛玉状に凝集しやすく、増粘のため作業性及び物性の面で支障をきたしやすく、 $50\mu\text{m}$ を越えると、利用分野が限定される傾向があるばか

りでなく、ウィスカーの機能が十分に発現されない場合がある。特に好ましくは $0.1 \leq d_w 2 \leq 10$ (μm)、最も好ましくは $0.3 \leq d_w 2 \leq 5$ (μm) である。更に、光触媒性ウィスカーのアスペクト比（ $d_w 1/d_w 2$ ）は、5～100が一般的に工業分野で使用しやすい。5未満の場合、ウィスカーの機能が十分に発現されない場合があり、100を越えると、例えば、合成樹脂等に添加した場合、樹脂の平滑性が損なわれやすく、利用分野が限定される傾向がある。特に好ましくは10～80、最も好ましくは20～50である。

【0020】本発明の光触媒性ウィスカーの窒素吸着法によるBET比表面積値 $S_w 1$ は、特に限定されないが、10～500が一般的に工業分野で使用しやすい。10未満であると、光触媒酸化チタンの吸着性に支障をきたす場合があり、脱落の原因にもなりやすい。また、例えば基剤に添加した場合、基剤の保護効果にも支障をきたす恐れもある。500を越えると、例えば、NO_xやタバコのヤニ等の有害物質の吸収が過度に促進され、その結果、光触媒活性が追いつかず、該有害物質が光触媒性ウィスカーを覆ってしまい、光が光触媒酸化チタンに届かなくなる恐れがある。特に好ましくは30～300、最も好ましくは50～200である。

【0021】本発明に用いられる多孔質性ウィスカー及び該多孔質性ウィスカーの担体に光触媒酸化チタンを担持せしめる方法については、特に限定されないが、例えば、カルシウム化合物である炭酸カルシウム性ウィスカーを分散した水懸濁液中に、水溶性リン酸又は水溶性リン酸塩と徐々に添加して反応させて、炭酸カルシウム性ウィスカーの表面を多孔質性リン酸カルシウム系化合物としてCa/Pの比が好ましくは3.3以下になるよう調製し、これに光触媒酸化チタンを担持せしめる方法が挙げられる。具体的には、核材となるCa化合物の水懸濁液分散体とリン酸の希釀水溶液を特定の割合で特定の混合条件において混合した後、特定の熟成条件で熟成し、次いで、光触媒酸化チタンを水懸濁液の状態で添加することにより、担持調製する方法が例示される。

【0022】以下に、本発明の光触媒性性ウィスカーを構成する多孔質性性ウィスカーとして特に好ましい、Ca/Pの比が3.3以下の多孔質ヒドロキシアバタイトを成分とした担体を用い、また、光触媒酸化チタンとして、微粒子化した水懸濁液を用いた場合の光触媒性性ウィスカーの調製方法について、より具体的に例示する。

【0023】SEM写真により測定した、平均長径25 μm 、平均短径1 μm 、アスペクト比25の炭酸カルシウム性性ウィスカー（ウィスカルA、丸尾カルシウム株式会社製）水懸濁液と、リン酸の希釀水溶液、リン酸二水素カルシウムの水懸濁液及びリン酸水素カルシウム二水塩の水懸濁液の少なくとも1種とをCa/Pの原子比が3.3以下となる割合で水中で下記の混合条件で混合した後、更に下記の熟成条件で熟成を行い、光触媒酸化チ

タン水懸濁液を多孔質ウィスカー100重量部に対して1~1000重量部添加し、脱水、水洗を行い、300度以下の乾燥雰囲気下で乾燥し、解碎仕上げを行う。

【0024】

<多孔質ウィスカーの好ましい調製条件>

Ca化合物水懸濁液固形分濃度：1~15重量%

リン酸の希釈水溶液濃度：1~50重量%

リン酸処理量：3~58.8重量%

混合攪拌羽根の周速：0.5~50m/秒

混合時間：0.1~150時間

混合系水懸濁液温度：10~80°C

混合系の水懸濁液pH：5~9

(熟成)

熟成時間：0.1~100時間

Ca/P：33.3以下

【0025】

<光触媒性ウィスカーの好ましい調製条件>

(多孔質ウィスカーへの光触媒酸化チタンの担持)

酸化チタンの粒子径：0.1μm以下

酸化チタン水懸濁液濃度：1~50重量%

添加量：1~1000重量部

(対多孔質ウィスカー100重量部)

担持時間：0.1~24時間

担持温度：10~80°C

【0026】上記の如き方法により調製される光触媒性ウィスカーは、脱水濃縮した後、乾燥解碎し、粉末にして各種用途に用いることができるることはもちろん、用途に応じて、水スラリーの状態、あるいは他の溶媒系でのスラリーとしても有用である。また、粉末化したものをおよそ50~700°C、好ましくは100~500°C、さらにはおよそ150~300°Cで熱処理すると、酸化チタンとリン酸カルシウム系化合物の固着力及び光触媒作用を一層大きくすることができる。熱処理温度が50°C未満では熱処理の効果が不十分で、また700°Cを越える場合、担体の比表面積が著しく低下するだけでなく、酸化チタンの結晶形態がアナターゼー型からルチル型に転位し光触媒作用の効率も低下してしまうので好ましくない。

【0027】本発明の光触媒性ウィスカーは、分散性、安定性、耐候性等をさらに高めるため、あるいは目的・用途に応じ、繊維素化合物、シロキサン化合物、脂肪酸、樹脂酸、アクリル酸、メタクリル酸、シュウ酸、クエン酸等の有機酸、酒石酸、リン酸、縮合リン酸、フッソ酸等の無機酸、それら(有機酸、無機酸)のポリマー、それらの塩、又はそれらのエステル類等の表面処理剤、界面活性剤等の分散剤、チタネットカップリング剤、シランカップリング剤等のカップリング剤、界面活性剤等の分散剤、光安定剤等を1種又は2種以上用い、常法に従い添加又は表面処理等された後使用しても差し支えない。また、担体と酸化チタンとの固着力を一層高めるため、無機系接着剤、有機系接着剤等の各種バインダーを使用しても何ら差し支えない。更にAgまたはCuを含む抗菌性を有する金属もしくは酸化物や錯体物等、又は光触媒作用を助長させる目的で、シリカ等の高比表面積粉末の添加、A1等の3価元素ドーピング等を併用しても何ら差し支えない。

【0028】上記の如くして得られた光触媒性ウィスカーワークは樹脂等の基材に配合されて光触媒性組成物とされ

る。光触媒性ウィスカーワークの配合量は特に限定されるものでないが、十分な光触媒効果を得るという観点から、組成物の1~80重量%が好ましい。また、配合方法については特に制限されず、公知の方法で良好な分散状態が得られる。

【0029】本発明の光触媒性ウィスカーワークが配合される基材としては特に限定されないが、例えば熱可塑性樹脂では、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸アミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等が挙げられ、熱硬化性樹脂ではフェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、珪素樹脂等が挙げられる。これらは単独又は必要に応じ2種以上組み合わせて使用できる。また、フィルム、繊維用途では、特にポリエチレン等のポリオレフィンや飽和ポリエステルが好適である。合成樹脂製品としては、具体的には、プラスチック成型品、塗料、シーラント、インク、製紙、ゴム、天然繊維等に好適に使用される。

【0030】本発明の光触媒性ウィスカーワークの重要な特徴は、その多孔性を有するウィスカーワークの形状にあり、単なる多孔質化合物ではなく、ウィスカーワーク状を有する多孔質化合物で構成されていることにある。また、ウィスカーワーク状多孔質構造であることから、嵩高で、比表面積が大きく少量で担持機能および吸収機能を有する。また、光触媒機能を有する酸化チタン微粒子が、孔の中に吸着担持されるため、光触媒性ウィスカーワークを、例えば合成樹脂に添加した場合、合成樹脂と酸化チタンとの接触が避けられ、酸化チタンによる合成樹脂の劣化より保護されるとともに優れた光触媒作用が発揮される。また、本発明の光触媒性ウィスカーワークを、例えば塗料等に配合した場合、塗膜のクラックを防止し、また合成樹脂等に配合した場合、透明性が高く、また水酸基を保有することから樹脂

との良好な親和性を有する。本発明の光触媒性ウィスカ一は、基剤の保護性が高いことから、塗料、紙、ゴム、プラスチック等あらゆる用途分野で使用できる。例えば、空気清浄機用ハニカム状フィルター、道路周辺の遮蔽板、建造物の外壁建材等に有用である。

【0031】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施可能である。

【0032】実施例1～3

表1の多孔質ウィスカ一の調製条件に記載したように、アラゴナイト結晶を主成分とするウィスカ一状炭酸カルシウム（商品名：ウィスカルA、丸尾カルシウム株式会社製）を用い、該ウィスカ一にリン酸を滴下法で混合することにより多孔質ウィスカ一D 1～D 3を調製した。D 1～D 3のSm 1、Sm 1/S 1比及びCa/P比を表3に示す。X線回折により、組成はD 1とD 2は炭酸カルシウムとヒドロキシアパタイトが混在しており、D 1の方がヒドロキシアパタイトの強度が強いことが確認された。また、D 3は、ほぼヒドロキシアパタイトのみの強いピークであった。熟成後のD 1～D 3の懸濁液を、表1の光触媒性ウィスカ一の調製条件の記載に従い、攪拌しながら、光触媒酸化チタン水懸濁液を添加して担体D 1～D 3に光触媒酸化チタンを担持させ、光触媒性ウィスカ一G 1～G 3を調製した。光触媒性ウィスカ一G 1～G 3の物性を表3に示す。また、X線回折により、G 1～G 3は担体D 1～D 3で検出したピークの他、アナターゼ型酸化チタンのピークが混在していることが確認された。図1に、実施例1の光触媒性ウィスカ一G 1のSEM写真（10,000倍）を示す。

【0033】実施例4

表1の多孔質ウィスカ一の調製条件に記載したように、硫酸カルシウムウィスカ一（商品名：フランクリン・ファイバー、大日本精化工業株式会社販売）を用いた以外は、実施例1と同様の方法で多孔質ウィスカ一D 4を調製した。D 4のSm 1、Sm 1/S 1比及びCa/P比を表3に示す。X線回折により、組成は硫酸カルシウムとヒドロキシアパタイトが混在していることが確認され

た。熟成後のD 4の懸濁液を、実施例1と同様の方法で、攪拌しながら、光触媒酸化チタン水懸濁液を添加して担体D 4に光触媒酸化チタンを担持させ、光触媒性ウィスカ一G 4を調製した。光触媒性ウィスカ一G 4の物性を表3に示す。また、X線回折により、G 4は担体D 4で検出したピークの他、アナターゼ型酸化チタンのピークが混在していることが確認された。

【0034】実施例5

表1の多孔質ウィスカ一の調製条件に記載したように、珪酸カルシウムウィスカ一（商品名：ゾノハイジ、宇部マテリアルズ株式会社製）を用いた以外は、実施例1と同様の方法で多孔質ウィスカ一D 5を調整した。D 5のSm 1/S 1比及びCa/P比を表3に示す。X線回折により、組成は珪酸カルシウムとヒドロキシアパタイトが混在していることが確認された。熟成後のD 5の懸濁液を、実施例1と同様の方法で、攪拌しながら、光触媒酸化チタン水懸濁液を添加して担体D 5に光触媒酸化チタンを担持させ、光触媒性ウィスカ一G 5を調製した。光触媒性ウィスカ一G 5の物性を表3に示す。また、X線回折により、G 5は担体D 5で検出したピークの他、アナターゼ型酸化チタンのピークが混在していることが確認された。

【0035】実施例6

表1の多孔質ウィスカ一の調製条件に記載したように、均一沈殿法（（Gypsum& Lime No. 245(1993)）で作成した炭酸カルシウムウィスカ一を用いた以外は、実施例1と同様の方法で多孔質ウィスカ一D 6を調製した。D 6のSm 1、Sm 1/S 1比及びCa/P比を表3に示す。X線回折により、組成は炭酸カルシウムとヒドロキシアパタイトが混在していることが確認された。熟成後のD 6の懸濁液を、実施例1と同様の方法で、攪拌しながら、光触媒酸化チタン水懸濁液を添加して担体D 6に光触媒酸化チタンを担持させ、光触媒性ウィスカ一G 6を調製した。光触媒性ウィスカ一G 6の物性を表3に示す。また、X線回折により、G 6は担体D 6で検出したピークの他、アナターゼ型酸化チタンのピークが混在していることが確認された。

【0036】

【表1】

		実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6					
多孔質ウィスカ- Ca化合物	多孔質ウィスカ- Ca化合物	D1 搅拌時間 回左	D2 回左	D3 搅拌時間 回左	D4 搅拌時間 回左	D5 搅拌時間 回左	D6 搅拌時間 回左
孔 質	Ca化合物水懸濁液の 濃度(重量%)	10	10	10	10	10	10
ウ イ	リン酸の希釈水溶液濃度 Ca化合物に対する リン酸処理量(重量%) (重量%)	10	10	10	10	10	10
ス カ I の 調 製 件 件	(混合) 滴下時間(hr) 反応温度(°C) 水懸濁液pH 搅拌羽根周速(n/秒) (熟成) 時間(hr)	30	10	58.8	30	30	30
光 触 媒 性 性 イ イ 調 製 件 件	光触媒性ウィスカ- 酸化チタン粒子径(μm) 酸化チタン水懸濁液濃度 (重量%) 添加量(重量%) 滴下時間(hr) 系の温度(°C) 搅拌羽根周速(n/秒) (熟成) 時間(hr)	G1 0.1 30 30 30 1 70 1.0 1	G2 0.1 30 30 30 1 70 1.0 1	G3 0.1 30 30 30 1 70 1.0 1	G4 0.1 30 30 30 1 70 1.0 1	G5 0.1 30 30 30 1 70 1.0 1	G6 0.1 30 30 30 1 70 1.0 1

【0037】
【表3】

実施例	1	2	3	4	5	6
多孔質ウィスカ- Ca/P	D1	D2	D3	D4	D5	D6
Sm1 Sm1/S1 Ca/P	107 78 3.27	45 31 9.8	203 157 1.67	12.7 16 3.27	53 8.1 3.27	15 100 3.27
光触媒性ウィスカ- Dw1 Dw2 Dw1/Dw2 Sw1	G1 25 1 25 138	G2 25 1 25 76	G3 60 2 30 205	G4 2.5 0.25 10 32	G5 100 10 10 54	G6 10 10 10 18

【0038】比較例1

表2のウィスカ-の調製条件に記載したように、硫酸マグネシウムウィスカ-を用いた以外は、実施例1と同様の方法でウィスカ-E 1を調製した。E 1のSm1、Sm1/S1比を表4に示す。X線回折により、組成は硫酸マグネシウムのピークのみであることが確認された。E 1の懸濁液を、実施例1と同様の方法で、攪拌しながら、光触媒酸化チタン水懸濁液を添加して担体E 1に光触媒性チタンを担持し、光触媒性ウィスカ-N 1を調製した。光触媒性ウィスカ-の物性を表4に示す。また、X線回折により、N 1は担体E 1で検出したピーク以外検出されず、アナターゼ型酸化チタンのピークは確認されなかった。

触媒性チタンを担持し、光触媒性ウィスカ-N 1を調製した。光触媒性ウィスカ-N 1の物性を表4に示す。また、X線回折により、N 1は担体E 1で検出したピーク以外検出されず、アナターゼ型酸化チタンのピークは確認されなかった。

【0039】比較例2

表2のウィスカ-の調製条件に記載したように、チタン酸カリウムウィスカ-を用いた以外は、実施例1と同様の方法でウィスカ-E 2を調製した。E 2のSm1、Sm1/S1比を表4に示す。X線回折により、組成はチタン酸カリウムのピークのみであることが確認された。E 2の懸濁液を、実施例1と同様の方法で、攪拌しながら、光触媒酸化チタン水懸濁液を添加して担体E 2に光触媒性チタンを担持し、光触媒性ウィスカ-N 2を調製した。光触媒性ウィスカ-の物性を表4に示す。また、X線回折により、N 2は担体E 2で検出したピーク以外検出されず、アナターゼ型酸化チタンのピークは確認されなかった。

【0040】比較例3

表2のウィスカ-の調製条件に記載した如く、下記の方法で調製した多孔質珪酸マグネシウムE 3を用いた。E 3のSm1、Sm1/S1比を表4に示す。

＜調製方法＞15Lのステンレス容器に3号珪酸ソーダ(SiO₂成分21.9重量%、Na₂O成分7.1重量%)を3.2Kg(全液量中のSiO₂濃度として7重

量%) 分取し純水2. 2Kgを加えた。次いで15℃に調節した恒温槽に入れ、スターラーでゆっくり攪拌しながらアクリルアミドポリマー水溶液(約10重量%水溶液、平均分子量50万)を2. 1Kg添加(SiO₂分に対するポリアクリルアミド無水物として30重量%)し十分に分散させた。次いで15℃に調節した5重量%硫酸2. 5Kgを加え(添加終了後のpH10. 8)添加終了後、攪拌を止め、そのまま12時間エージングさせた後、沪過し、得られたシリカケーキを純水中に再度分散させ、pHが2. 0になるまで5重量%硫酸を加えpHが2. 0で安定したらそのまま2時間熟成した後、沪過水洗・乾燥後、ミルで粉碎し、粒子径が2~3μmの多孔質シリカを得た。該多孔質球状シリカを120g秤取り、15重量%スラリーになるよう純水を加え攪拌下で、固体分に対してMgO換算で30重量%に相当する水酸化マグネシウム粉末(神島化学製#200)を加

え、十分に分散後、98°Cまで加熱昇温し、8時間熟成した。熟成後、該懸濁液を沪過水洗・乾燥後、ミルで粉碎し、次いで400°Cで1時間焼成し、多孔質珪酸マグネシウム(E3)を得た。E3の懸濁液を、実施例1と同様の方法で、攪拌しながら、光触媒酸化チタン水懸濁液を添加して担体E3に光触媒性チタンを担持し、光触媒性ウイスカーネ3を調製した。光触媒性ウイスカーネ3の物性を表4に示す。また、X線回折により、N3は担体E3の珪酸マグネシウムとアナターゼ型酸化チタンのピークが確認された。

【0041】比較例4~6

実施例1～3で用いた多孔質ウィスカーダ1～D3をそのまま使用した。

{0042}

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3
ウ	ウィスカーアルミニウム化合物	E 1 硫酸アルミニウム	E 2 リン酸アルミニウム	E 3 多孔質硫酸アルミニウム
ス	化合物水懸濁液の固形分濃度 (重量%)	1.0	1.0	—
カ	リン酸の希釈水溶液濃度	1.0	1.0	—
I	Ca化合物に対する 調製条件	3.0 (混合)	3.0	—
の	滴下時間(hr)	5	5	—
調	反応温度(°C)	50	50	—
製	水晶滴液嘴	5-7	5-7	—
件	搅拌羽根周速(cm/秒) (熟成)	1.0	1.0	—
作	時間(hr)	24	24	—
光	光触媒性ウィスカーアルミニウム	N 1	N 2	N 3
触	酸化チタン粒子径(μm)	0.1	0.1	0.1
媒	酸化チタン水懸濁液濃度 (重量%)	3.0	3.0	3.0
性	添加土(重量%)	3.0	3.0	3.0
ウ	滴下時間(hr)	1	1	1
イ	系の温度(°C)	70	70	70
調	搅拌羽根周速(cm/秒) (熟成)	1.0	1.0	1.0
ス	時間(hr)	1	1	1
製				
力				
条				
件				

[0043]

【表4】

比較例	1	2	3	4	5	6
ウィスカーレベル	E1	E2	E3	D1	D2	D3
Sm1	13.1	6.68	605	107	45	203
Sm1/S1	7.5	1.9	1210	78	31	157
Ca/P	-	-	-	-	-	-
光触媒性ウィスカーレベル	N1	N2	N3	-	-	-
Dw1	10	15	3.2	-	-	-
Dw2	1	0.5	2.9	-	-	-
Dw1/Dw2	10	50	1.1	-	-	-
Sw1	7	15	600	-	-	-

【0044】実施例7～12、比較例7～12、対照例

1

A：ポリオレフィン樹脂における分解性評価

＜ポリオレフィン樹脂フィルムの調製＞メルトフローートが1.9 g/10分であるポリプロピレン樹脂（商品名：MH-8、三菱化学株式会社製）に光触媒酸化チタン単独を30重量%配合したフィルム（対照例1）と、これと同一量の酸化チタンを含むように、実施例1～6の光触媒性ウィスカーレベル（G1～G6）、比較例1～3のウィスカーレベル（N1～N3）、担体のみの比較例4～6のウィスカーレベル（D1～D3）をそれぞれ配合したフィルム（膜厚50 μm）を常法に従って調製し、光触媒性ポリオレフィン樹脂フィルム（光触媒組成物）を得、各種試験をおこなった。

【0045】A-1：劣化性試験

上記ポリオレフィン樹脂フィルムを、屋外暴露にて引っ張り伸度の経時変化を測定した。尚、劣化度は下記式により示される。

（照射伸度/未照射伸度）×100（%）

表5、表6に示す通り、本発明の光触媒性ウィスカーレベル（G1～G6）を配合した実施例7～12のフィルムは酸化チタン単独を配合した対照例1と比べ樹脂の劣化度が低く、且つ暴露時間を長くしても略一定に保つことがわかる。

【0046】A-2：アンモニアの分解性

アンモニアを臭気物質として選択し、上記したポリオレフィン樹脂フィルムを一定の寸法（10 mm×50 mm）に裁断し、該裁断片3枚をバイアル瓶中に入れた。次いで、アンモニアを一定量注入した後、均一になるよう気

化させて、近紫外光（ブラックライト：2 mW/cm²）の照射有り又は無しの条件下で所定時間経過後のアンモニア濃度（初濃度300 ppm）をガスクロマトグラフィー（GC）により測定した。その結果を表5、6に示す。表5、表6に示す通り、本発明の光触媒性ウィスカーレベル（G1～G6）を配合した実施例7～12のフィルムは臭気物質をよく吸着・分解することがわかる。

【0047】A-3：タバコの消臭性

下記に示す環境庁、悪臭防止法による6段階臭気強度表示法（スマーテスト）に従い、タバコについての消臭性能を調べ下記の基準により評価した。

5：強烈な臭いがする。

4：強い臭いがする。

3：臭いがする。

2：少し臭いがする。

1：かすかに臭いがする。

0：臭いがしない。

実験方法：

①上記したポリオレフィン樹脂フィルムを一定の寸法（10 mm×50 mm）に裁断し、該裁断片3枚を容積500 ml三角フラスコ内にセットした。

②着火したタバコの煙を使用した。

③近紫外線照射（ブラックライト：2 mW/cm²）有り又は無しの条件下で、タバコの煙を30秒間、該三角フラスコ内に採取し、一定時間後の該三角フラスコ内の臭気を官能によって6段階評価した。

結果を表5、表6に示す。本発明の光触媒性ウィスカーレベル（G1～G6）を配合した実施例7～12のフィルムは、優れた消臭性能を示すことがわかる。

【0048】A-4：抗菌効果

①上記したポリオレフィン樹脂フィルムを一定の寸法（10 mm×50 mm）に裁断し、該裁断片3枚を既に大腸菌又は黄色ブドウ球菌が添加されているバイレックスガラス容器内に入れ密封した。

②該バイレックスガラス容器に、微弱な蛍光灯照射条件下で48時間経過後の菌数を寒天培地化してチェックした。

表5、表6から明らかなように、本発明の光触媒性ウィスカーレベル（G1～G6）を配合した実施例7～12のフィルムは、微弱な蛍光灯照射のもとで、酸化チタン単独とほぼ同等の抗菌効果が得られた。

【0049】

【表5】

実施例No	対応ウェイスクター	実施例1 実施例7 実施例8 実施例9 実施例10 実施例11 実施例12									
		光触媒担持		実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6		G1 G2 G3 G4 G5 G6					
		時間	(hr)	50	72	83	79	89	80	82	77
A-1	暴露時間	50		72	83	79	89	80	82	77	
		100		51	84	72	86	75	78	70	
		150		37	83	58	84	64	68	65	
		200		19	82	56	84	61	65	57	
A-2	時間	0		300	300	300	300	300	300	300	
		1		57	88	120	65	180	160	180	
		5		0	21	43	0	135	125	125	
A-3	時間	12		3	4	4	3	5	5	5	
		24		3	3	4	3	4	5	5	
		36		2	2	3	2	4	4	4	
		48		1	1	2	1	3	3	3	
		60		0	0	1	0	2	2	3	
A-4	開始時間	2300		2300	2300	2300	2300	2300	2300	2300	
	大鍋窓405時間後	120		250	180	300	480	515	1165		
	黄色	開始時間	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	
	ブドウ	405時間後	80	170	140	220	430	430	130		
	球菌										

A-1の試験条件：引っ張り速度100mm/min

【0050】

【表6】

	比較例No		比較例7 比較例8 比較例9 比較例10 比較例11 比較例12					
	対応ウィスカ-		比較例1 比較例2 比較例3 比較例4 比較例5 比較例6		N1 N2 N3 D1 D2 D3			
	時間 (hr)	結果	50	81	79	86	88	85
A-1	時間 (hr)	50	82	81	79	86	88	85
		100	88	86	86	83	84	82
		150	88	85	54	80	81	80
		200	88	84	44	89	80	88
A-2	時間 (hr)	0	500	300	300	300	300	300
		1	280	280	120	220	240	200
		3	275	270	60	180	215	160
		5	270	270	10	185	210	145
A-3	時間 (hr)	12	5	5	4	5	5	5
		24	5	5	4	5	5	5
		36	5	5	4	5	5	5
		48	5	5	4	5	4	4
		60	4	4	4	4	4	4
A-4	開始時 大軸器 40時間後		2300	2300	2300	2300	2300	2300
			2500	2200	1300	2400	2300	2300
	黄色 ブドウ 球菌	開始時 40時間後	3500	3500	3500	3500	3500	3500
			3300	3300	1500	2000	2100	2100

A-1の試験条件：引っ張り速度100mm/min

【0051】実施例13～18、比較例13～18、対照例2

B：塗料組成物における分解性評価

＜塗料の調製＞以下の配合物をサンドグラインダー（SG）ミルを使用して容器直径100mm、分散ディスクφ60mmφ平2枚羽根2000～2200rpmで約15分攪拌し、ガラスビーズを除去し、塗料を調製した。該塗料に、光触媒酸化チタン単独を1.5g（対照例2）、同

（配合）

アルキド樹脂 P470（大日本インキ株式会社製） 221g

チタン白 R-820（石原産業株式会社製） 92g

炭酸カルシウム 32g

（商品名：MC-K、丸尾カルシウム株式会社製）

ドライヤー 14g

組成：

15%ナフテン酸Pb：4.5重量部

3%ナフテン酸Ca：1.5重量部

6%ナフテン酸Co：4重量部

0.9%ナフテン酸Mn：1.0重量部

ソルベントケロシン 48g

皮張防止剤ディスパロン#501（楠本化成株式会社製） 1g

ガラスビーズ 250g

【0053】＜塗膜の調製＞得られた塗料をスレート板（50×10mm、厚さ5mm）に塗布し、乾燥膜厚約30μmとなるよう塗膜を形成させ、耐水性研磨紙（タイプ

一量の酸化チタンを含むように実施例1～6のウィスカー（G1～G6）、比較例1～3のウィスカー（N1～N3）、担体のみの比較例4～6のウィスカー（D1～D3）をそれぞれディスパーで1000～1200rpmで約15分攪拌し、アルキド塗料からなる光触媒性塗料（光触媒性組成物）を調製した。

【0052】

DCCS、粒度CC-240-CW、三共理化学株式会社製）を用いて研磨し、各種試験を行った。

【0054】B-1：劣化性試験

上記した塗膜を促進耐光試験（ウェザーメーター）にて光沢性の経時変化を試験した。表7、表8に示すように、本発明の光触媒性ウィスカ（G1～G6）を配合した実施例13～18の塗料は酸化チタン単独を配合した対照例2と比べ塗膜の光沢性の劣化度が低く、且つ経時変化も緩やかであることがわかる。

【0055】B-2: アセトアルデヒドの分解性

アセトアルデヒドを臭気物質として選択し、上記した塗膜をバイアル瓶中に入れた。次いで、アセトアルデヒドを一定量注入した後、均一になるよう気化させて、近紫外光（ブラックライト： $2\text{mW}/\text{cm}^2$ ）の照射有り又は無しの条件下で所定時間経過後のアセトアルデヒド濃度（初濃度100ppm）をGCにより測定した。表7、表8に

示すように、本発明の光触媒性ウィスカー（G1～G6）を配合した実施例13～18の塗料はアセトアルデヒドをよく吸着・分解することがわかる。

【0056】B-3：タバコの消臭性

上記A-3に示した環境庁、悪臭防止法による6段階臭気強度表示法（スマーテスト）に従い、タバコについての消臭性能を評価した。結果を表7、表8に示すように、本発明の光触媒性ウイスカー（G1～G6）を配合した実施例13～18の塗料は、優れた消臭性能を示していることがわかる。

〔0057〕

【表7】

対応例No	対照例2		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
	対応例5		光触媒単独	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
	G1	G2	G3	G4	G5	G6		
B-1 時間 (hr)	試験前	62 200	90 23	86 57	92 64	86 52	84 54	85 44
B-2 時間 (hr)	0	100	100	100	100	100	100	100
	1	25	55	75	50	75	70	70
	3	10	35	50	25	50	55	60
	5	0	15	35	10	35	40	45
B-3 時間 (hr)	1.2	3	4	5	4	5	5	5
	2.4	9	8	4	3	4	4	5
	3.6	2	3	4	3	4	4	4
	4.8	1	2	3	2	3	3	3
	6.0	0	1	2	1	2	2	3
B-4 大腸菌	開始時	480	480	480	480	480	480	480
	5時間後	270	310	290	340	410	390	340
	開始時	720	720	720	720	720	720	720
	5時間後	420	470	450	500	590	580	690
B-5 球菌	開始時	480	480	480	480	480	480	480
	5時間後	270	310	290	340	410	390	340

B-1の試験機:スガ試験機株式会社製ウツイカーボン式カーボンーター使用

{0058}

【表8】

比較例No			比較例13 比較例14 比較例15 比較例16 比較例17 比較例18					
対応ウィスカ-			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
			N1	N2	N3	D1	D2	D3
B-1	時間 (hr)	試験前 200	92 57	91 56	75 37	82 68	84 67	80 63
B-2	時間 (hr)	0	100	100	100	100	100	100
		1	95	94	70	90	95	85
		3	80	81	30	80	90	80
		5	80	80	0	75	90	70
B-3	時間 (hr)	1.2	5	5	3	5	5	5
		2.4	5	5	4	5	5	4
		3.6	5	4	4	4	5	4
		4.8	4	4	4	4	5	4
		6.0	4	4	4	4	4	4
B-4	大腸菌 40時間後	開始時	480	480	480	480	480	480
			450	470	230	460	480	490
	黄色 ブドウ 球菌	開始時	720	720	720	720	720	720
		40時間後	700	690	380	710	720	700

B-1の試験機:スガ試験機株式会社製サンライカ-ポンタ-式クリート-ジャー使用

【0059】B-4: 抗菌効果の評価

上記した塗膜に、あらかじめ大腸菌又は黄色ブドウ球菌が添加されている水希釈液を200μリットル滴下し、バイレックスガラス容器に添加し密封し、近紫外線照射（ブラックライト: 0.5mW/cm²）下で2時間静置した。その後、塗膜を削りとり、寒天培地化してコロニー数を数えた。表7、表8に示すように、本発明の光触媒性ウィスカ-（G1～G6）を配合した実施例13～18の塗料は、酸化チタン単独の対照例2とほぼ同等の抗菌効果が得られた。

（配合）

パルプ

紙力増強剤

【0061】C-1: 劣化性試験

得られた紙を25cmの高さから近紫外線照射（ブラックライト: 2mW/cm²）を行ったときの引っ張り強度（JIS P8113に準する）およびハンター白色度（JIS P8123に準する）の変化を測定した。表9、表10に示すように、本発明の光触媒性ウィスカ-（G1～G6）を用いた実施例19～24の紙の劣化は許容範囲にあることがわかる。

【0062】C-2: 酢酸の分解性

酢酸を臭気物質として選択し、上記紙を一定の寸法（5.0mm×10mm）に裁断し、裁断片3枚をバイアル瓶中に

【0060】実施例19～24、比較例19～24、対照例3

C: 紙組成物における分解性評価

＜紙の調製＞以下の配合物に光触媒酸化チタン単独を30重量部（対照例3）、同一量の酸化チタンを含むように実施例1～6のウィスカ-（G1～G6）、比較例1～3のウィスカ-（N1～N3）、担体のみの比較例4～6のウィスカ-（D1～D3）をそれぞれ配合して、常法に従って抄紙を行い、厚み0.25mmの光触媒性紙（光触媒組成物）を調製し、各種試験を行なった。

60重量部

1重量部

入れた。次いで、アンモニアを一定量注入した後、均一になるよう気化させて、近紫外線照射（ブラックライト: 2mW/cm²）の条件で、所定時間後の酢酸の濃度（初濃度300ppm）をGCにより測定した。表9、表10に示すように、本発明の光触媒性ウィスカ-（G1～G6）を用いた実施例19～24の紙は、臭気物質を良好に消臭吸着・分解することがわかる。

【0063】C-3: タバコの消臭性

上記A-3に示した環境庁、悪臭防止法による6段階臭気強度表示法（スマーテスト）に従い、タバコについての消臭性能を評価した。結果は表9、表10に示す。

に、本発明の光触媒性ウィスカー（G1～G6）を用いた紙は、優れた消臭性能を示すことがわかる。

【0064】
【表9】

実施例No		対応例3	実施例18		実施例20		実施例21		実施例22		実施例23		実施例24		
			光触媒単独	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	
		対応ウィスカー	G1	G2	G3	G4	G5	G6							
C-1	時間 (day)	照射前	90(2.8)	96(3.5)	92(3.4)	97(3.6)	91(3.3)	91(3.4)	90(3.2)						
		1.0	58(1.4)	96(3.5)	91(2.9)	96(3.5)	90(2.8)	80(2.7)	88(2.6)						
		2.0	38(1.0)	85(3.5)	91(2.5)	95(3.5)	89(2.4)	88(2.3)	86(2.2)						
		3.0	22(0.7)	94(3.4)	90(2.3)	95(3.5)	87(2.1)	87(2.1)	84(2.0)						
C-2	時間 (hr)	0	300	300	300	300	300	300	300						
		1	125	180	230	170	255	240	270						
		3	60	115	175	100	180	170	185						
		5	0	80	50	145	130	160							
C-3	時間 (hr)	1.2	3	4	5	4	5	5	5						
		2.4	3	3	4	3	4	4	4						
		3.6	2	3	4	3	4	4	4						
		4.8	1	2	3	2	3	3	3						
		6.0	0	1	2	0	2	2	2						

C-1の()外：ハンター白色度(%)
()内：引っ張り強度(kg/15mm)

【0065】

【表10】

比較例No		比較例18	比較例20		比較例21		比較例22		比較例23		比較例24			
			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	N1	N2	N3	D1	D2	D3
C-1	時間 (day)	照射前	95(3.6)	94(3.5)	90(2.7)	95(3.6)	96(3.6)	94(3.6)						
		1.0	95(3.5)	94(3.4)	74(1.9)	95(3.5)	96(3.6)	94(3.5)						
		2.0	93(3.3)	92(3.3)	53(1.4)	95(3.4)	96(3.5)	94(3.4)						
		3.0	92(3.1)	92(3.2)	42(1.1)	95(3.3)	96(3.4)	93(3.3)						
C-2	時間 (hr)	0	300	300	300	300	300	300						
		1	285	280	120	280	295	285						
		3	260	270	70	275	280	270						
		5	280	260	30	270	280	280						
C-3	時間 (hr)	1.2	5	5	3	5	5	5						
		2.4	5	5	4	5	5	4						
		3.6	5	5	4	4	4	4						
		4.8	4	4	4	4	4	4						
		6.0	4	4	4	4	4	4						

C-1の()外：ハンター白色度(%)
()内：引っ張り強度(kg/15mm)

【0066】

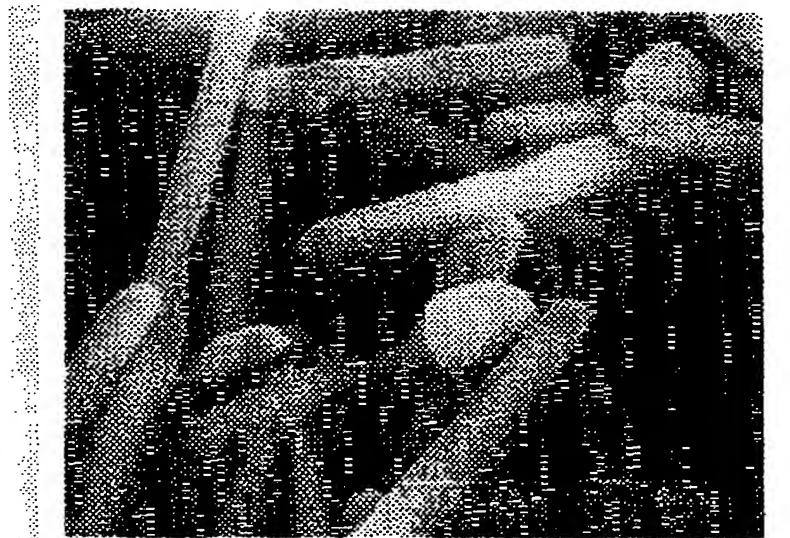
【発明の効果】本発明の光触媒性ウィスカーは、塗料、ゴム、プラスチック、紙、繊維等に含有させて使用することにより、それらの有機物質又はそれらに含まれてい

る有機物質を分解することなく、悪臭や空気中の有害物質の除去、あるいは廃水処理や浄水処理などを行うための環境浄化材料として用いることが可能で、例えば、空気清浄機用ハニカム状フィルター、道路周辺の遮蔽板、

建造物の外壁建材等に広く利用できる。
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の光触媒性ウィスカのSEM写真
(10,000倍)である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	(参考)
C 01 B 33/24	101	C 01 B 33/24	101
C 01 F 11/18		C 01 F 11/18	Z
// C 08 K 9/00		C 08 K 9/00	
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	

F ターム(参考) 4D075 DA11 DB11 EC02 EC22
4G069 AA03 BA04A BA04B BA48A
BB10A BB10B BB14A BB14B
BB16A BB16B BC09A BC09B
BD05A BD05B CA05 CA10
CA17 EA03X EA03Y EB10
EC02X EC02Y EC03X EC03Y
4G073 BA05 CC08 GA12 GA19 UA01
UA02
4G076 AA09 AA14 AA16 AB13 CA07
CA12 DA01 DA14
4J002 BB031 BB121 BC031 BD041
BD101 BF021 BG041 BG101
BG131 CC031 CC181 CD001
CF011 CF031 CF211 CK021
CL001 CP031 DE137 DE236
DG056 DH046 DJ006 FA066
FD206 FD207